

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-070591

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

(51)Int.Cl. C08G 73/10

C08J 5/18

// C08L 79:08

(21)Application number : 03-262794

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 13.09.1991

(72)Inventor : NOJIRI HITOSHI
OKADA YOSHIFUMI
ITO TAKU

(54) POLYAMIC ACID COPOLYMER AND POLYIMIDE FILM FORMED FROM THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyimide film having a linear expansion coefficient close to those of metals and glass and improved in modulus of elasticity.

CONSTITUTION: 5-40mol.% 3,3', 4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride and 10-35mol% at least one member selected from among pyromellitic acid dianhydride and its derivs. are reacted with 10-45mol% linear diamine and 5-40mol% flexible diamine with the total amt. of the acid anhydride compds. being substantially the same as the total amt. of the diamine compds. to obtain a polyamic acid copolymer, which is then formed into a polyimide film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3048703

[Date of registration] 24.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70591

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF	9285-4J		
C 0 8 J 5/18	CFG	9267-4F		
// C 0 8 L 79:08		9285-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-262794	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成3年(1991)9月13日	(72)発明者	野尻 仁志 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
		(72)発明者	岡田 好史 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
		(72)発明者	伊藤 卓 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
		(74)代理人	弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 ポリアミック酸共重合体及びそれからなるポリイミドフィルム

(57)【要約】

【構成】 3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15~40 mol%、ピロメリット酸二無水物及びその誘導体から選択される少なくとも1種10~35 mol%、直線性ジアミン10~45 mol%、屈曲性ジアミン5~40 mol%を全酸無水物化合物と全ジアミン化合物のモル量が概ね等しくなるように反応させて得られたポリアミック酸共重合体、及びそれからなるポリイミドフィルム。

【効果】 フィルムは金属やガラスに近い線膨張係数を有し、優れた弾性率を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15~40 mol%, ピロメリット酸二無水物及びその誘導体から選択される少なくとも1種10~35 mol%, 直線性ジアミン10~45 mol%, 屈曲性ジアミン5~40 mol%を全酸無水物化合物と全ジアミン化合物のモル量が概ね等しくなるように反応させて得られたポリアミック酸共重合体。

【請求項2】 直線性ジアミンがパラフェニレンジアミン、屈曲性ジアミンが4, 4' ジアミノジフェニルエーテルである請求項1記載のポリアミック酸共重合体。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポリアミック酸共重合体をフィルム状に成形後脱水閉環してなるポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れ、高弾性を有し、かつ金属やガラスに近い熱膨張係数を有するポリイミドフィルムと、その前駆体であるポリアミック酸共重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミド樹脂は優れた耐熱性ととも電気絶縁性にも優れ、電気機器を初めとして、広く工業材料として用いられている。ポリイミド樹脂は、このように他のポリマーに比べ種々の優れた特性を持つが、技術の進歩とともに、ポリイミド樹脂に求められる要求特性も高度なものとなり、用途に応じて種々の性能を合わせ持つことが望まれている。

【0003】特に近年、より小型化・精密化の傾向が顕著になっている電気・電子材料用途に用いられることが多くなり、このため用いられるポリイミドの寸法安定性が強く望まれるようになってきている。なかでもフィルム用途では加工工程において応力を受ける工程、温度変化を受ける工程を数多く含み、このため応力や温度変化による寸法の変化が小さいことが望まれる。応力による寸法変化を小さくするには、フィルムが高弾性率を有することが有効であり、また温度変化による寸法変化を小さくするにはフィルムの線膨張係数が小さいことが有効である。ただし、ポリイミドがフィルムで用いられる用途は、フレキシブルプリント基板用途、TAB用ベースフ

ィルム用途、銅線被覆用途などが主であり、これらは何れも銅などの金属あるいはガラスと複合化される用途であるため、線膨張係数が銅などの金属あるいはガラスなどに比較し極端に小さくなることは実用上好ましくない。

【0004】従来より、高弾性率を得るには、直線性の高いモノマーを用いることが有効であることが知られている。例えばピロメリット酸無水物とパラフェニレンジアミンといった剛直鎖のみを用いれば、非常に高弾性を有するポリイミドを合成することができる。しかし、このような構造では、非常に脆く、また線膨張係数が極端に小さくなりすぎて実用上好ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れ、高弾性、適度な線膨張係数などの優れた特性を与えるポリアミック酸共重合体、それからなるポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【問題を解決するための手段】上記の問題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、ポリアミック酸共重合体及びそれからなるポリイミドフィルムを見だし、本発明を完成した。即ち、本発明の第1は、3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物15~40 mol%, ピロメリット酸二無水物及びその誘導体から選択される少なくとも1種10~35 mol%, 直線性ジアミン10~45 mol%, 屈曲性ジアミン5~40 mol%を全酸無水物化合物と全ジアミン化合物のモル量が概ね等しくなるように反応させて得られたポリアミック酸共重合体を、本発明の第2は、上記ポリアミック酸共重合体をフィルム状に成形後脱水閉環してなるポリイミドフィルムを、それぞれ内容とするものである。

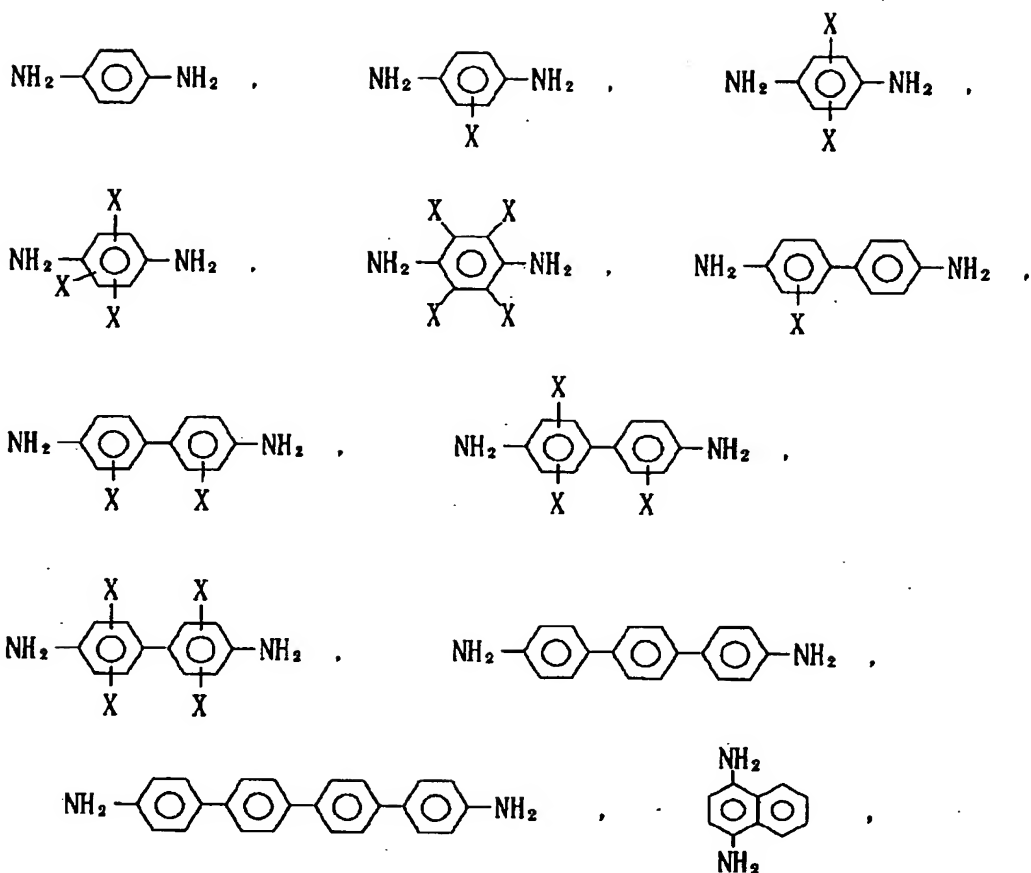
【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる直線性ジアミンとは、エーテル結合などの屈曲基を含まず、2つの窒素原子を結ぶ直線とジアミンの主鎖方向が一致するような構造を有するジアミン化合物をさす。例えば、

【0008】

【化1】

3

4

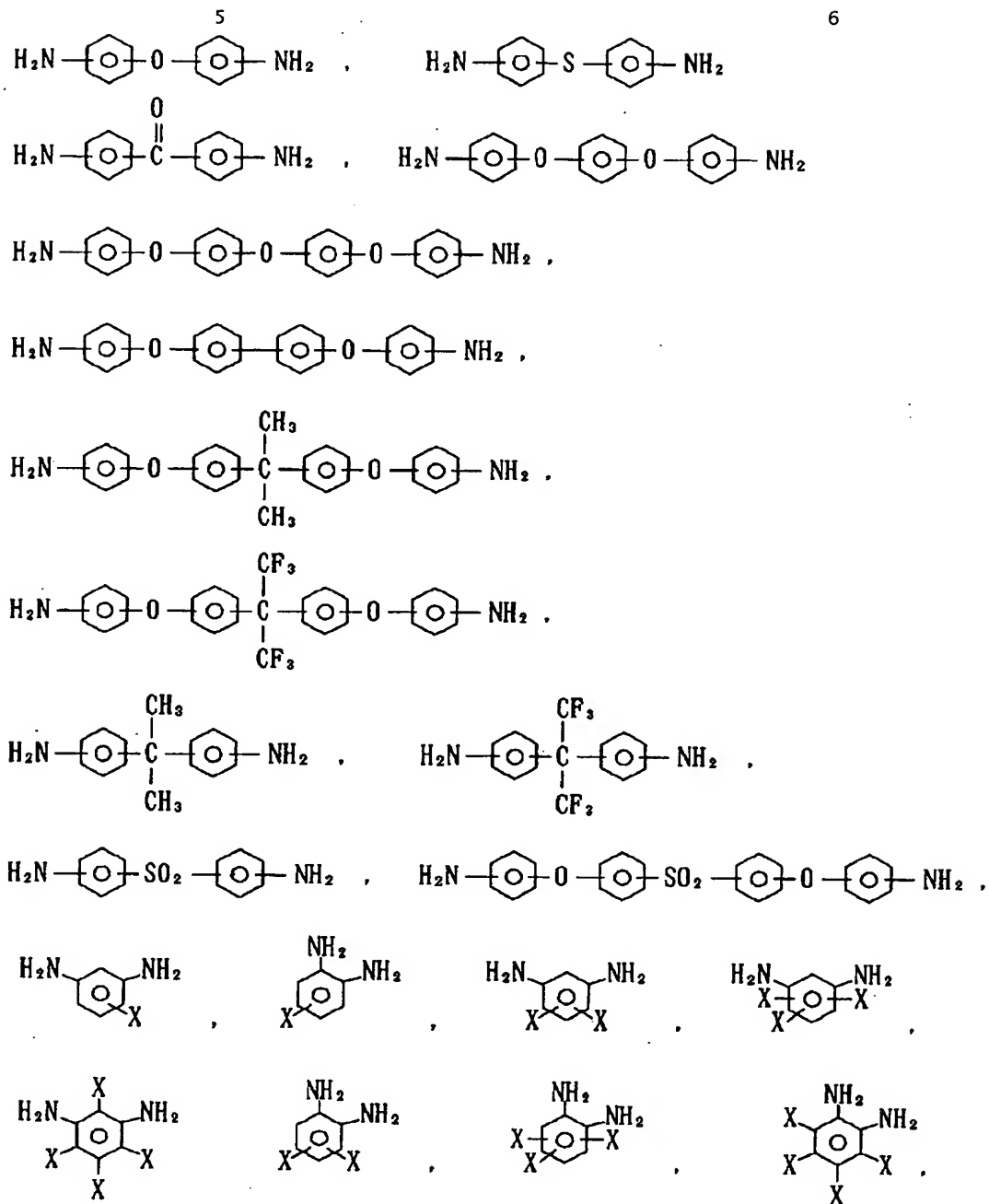


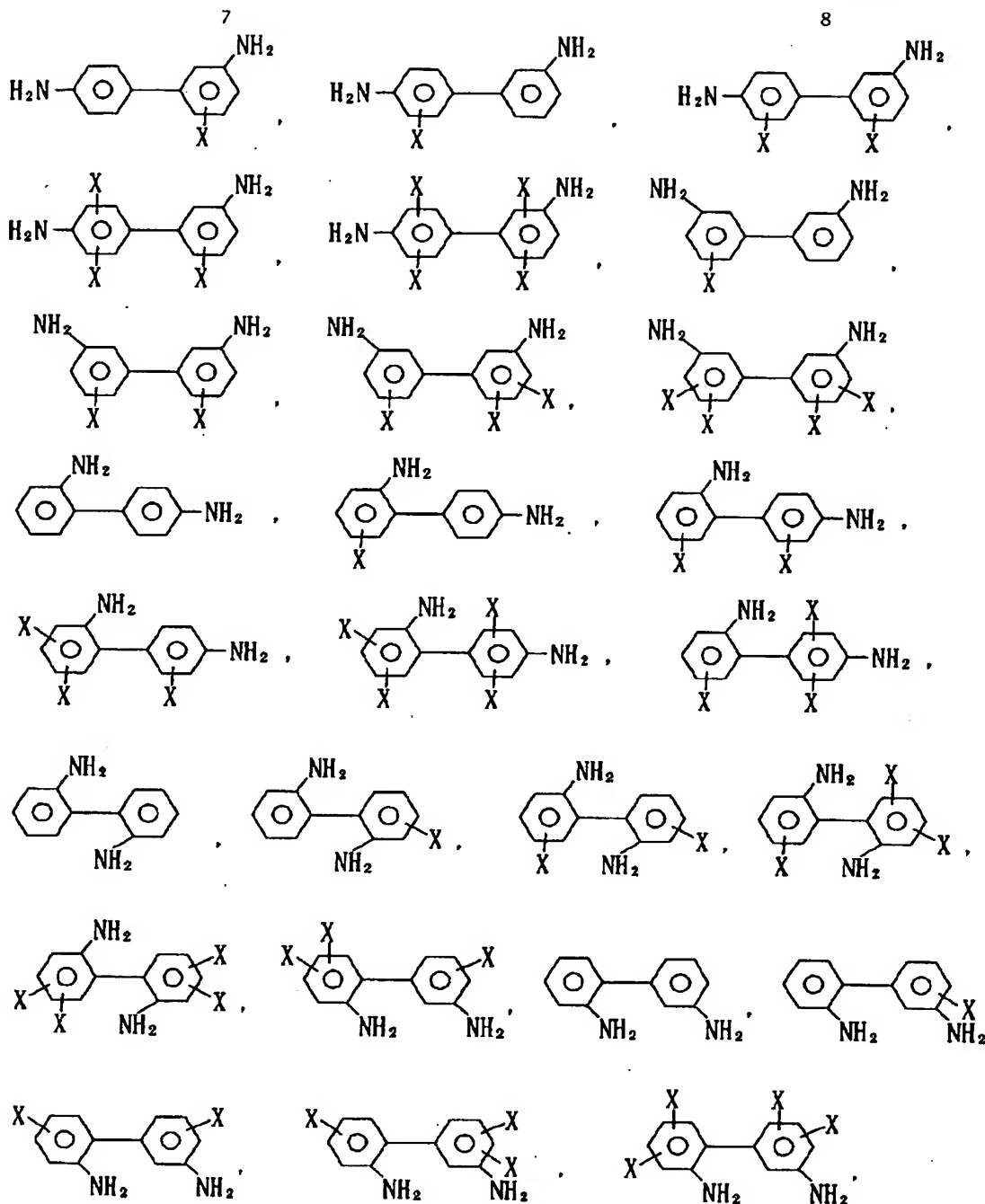
【0009】(ただし、XはF、Cl、Br、CH₃、CH₃O、CF₃を示す。)などのジアミンを例示することができ、これらは単独又は2種以上混合して用いられる。一方、屈曲性ジアミンとは、主鎖中に、エーテル結合やカルボニル基などの屈曲基を含む構造を有するジ

アミン又はメタ位、オルト位の結合を含む芳香族ジアミンをいい、例えば、

【0010】

【化2】





【0012】などのジアミンを例示することができ、これらは単独又は2種以上混合して用いられる。

【0013】本発明のポリアミック酸共重合体溶液は、酸無水物とジアミン成分を実質等モル使用し有機極性溶媒中で重合して得られるが、酸無水物としては、3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を15~40 mol%, より好ましくは25~35 mol%, ピロメリット酸二無水物及びその誘導体から選択される少なくとも1種10~35 mol%, より好ましくは15~25 mol%用いる。ピロメリット酸二無水物の比

率がこれより多いと、ポリイミドフィルムとした時に脆くなり、また線膨張係数が低くなりすぎる。また、3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の比率がこれより大きいと、フィルムの弾性率が低くなる。

【0014】また、ジアミン化合物としては、直線性ジアミン10~45 mol%, より好ましくは20~40 mol%, 屈曲性ジアミン5~40 mol%, より好ましくは10~30 mol%用いる。直線性ジアミンの比率がこれより大きいと、フィルムが脆くなり、また屈曲性ジアミ

ンの比率がこれより大きいと、弾性率が低くなったり、線膨張係数が大きくなりすぎたりする。直線性ジアミンとしては、パラフェニレンジアミンを用いることがより好ましい。パラフェニレンジアミンは脂肪族の置換基などを有さず、したがって耐熱性に優れている。また屈曲性ジアミンとしては、4, 4' ジアミノジフェニルエーテルを用いることがより好ましい。4, 4' ジアミノジフェニルエーテルは屈曲性ジアミンの中では比較的耐熱性が高く、化学的安定性に優れている。

【0015】ポリアミック酸共重合体の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒；フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒；あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部使用も可能である。

【0016】ポリアミック酸共重合体溶液は、具体的には、例えば以下のような手順で重合することができる。

①容器に、有機極性溶媒と直線性ジアミンと屈曲性ジアミンを計量分取し、冷却攪拌する。

②ピロメリット酸二無水物及びピロメリット酸二無水物誘導体から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物と、3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を実質的に、全酸無水物成分と全ジアミン成分が当量になるまで徐々に加える。

このポリアミック酸共重合体は、前記の有機極性溶媒中に好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~30重量%溶解されているのが取扱いの面からも望ましい。

【0017】このポリアミック酸共重合体溶液から本発明のポリイミドフィルムを得るためには熱的に脱水する熱的方法、脱水剤を用いる化学的方法のいずれを用いてもよいが、化学的方法によると生成するポリイミドフィルムの伸びや引張強度などの機械特性がすぐれたものになるので好ましい。以下に、ポリイミドフィルムの作製方法の一例について説明する。上記ポリアミック酸重合体又はその溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加えた溶液をドラム或いはエンドレスベルト上に流延又は塗布して膜状とし、その膜を150℃以下の温度で約5~90分間乾燥し、自己支持性のポリアミック酸の膜を得る。ついで、これを支持体より引き剥がし端部を固定する。その後約100~500℃まで徐々

に加熱することによりイミド化し、冷却後ドラム或いはエンドレスベルトより取り外し、本発明のポリイミドフィルムを得る。ここで言う脱水剤としては、例えば無水酢酸などの脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物などが挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリンなどの複素環式第3級アミン類などが挙げられる。これらの脱水剤、触媒は単独又は2種以上混合して用いられる。

【0018】

【作用】従来、低弾性率であり可溶性あるいは熱可塑性を有するポリイミドの原料として用いられてきた3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物にピロメリット酸二無水物・屈曲性ジアミン・直線性ジアミンのそれぞれを特定の比率で反応させることによって、ベンゾフェノン構造の平面性や直線性を取り得るコンフォメーションを発現させ、その結果、線膨張係数を金属やガラスに近い値に保ちながら、高弾性率を示すフィルムを得ることができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。実施例中、ODAは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-PDAはパラフェニレンジアミン、TPE-Qは1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、PMDAは無水ピロメリット酸、BTDAはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、DMFはジメチルホルムアミドを表す。

【0020】実施例1

2リットルのセバラブルフラスコにDMF 1kgとp-PDAを37.8g(37.5 mol%)とODA 23.3g(12.5 mol%)をとり、ジアミノ化合物が完全に溶解するまで室温でよく混合しその後、氷で冷却しながら攪拌した。次に、PMDA 33.8g(16.7 mol%)とBTDA 100.0g(33.3 mol%)の混合物の全量近くを粉体状で徐々に添加し粘度が2500 poise になったところで添加を中止し、その後約30分間冷却攪拌し、ポリアミック酸のDMF溶液を得た。ポリアミック酸溶液に無水酢酸とイソキノリンを添加混合後ガラス板上に流延塗布し、約100℃に約5分間乾燥後、ポリアミック酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後約200℃で約1分間、約300℃で約1分間、約450℃で約2分間加熱して脱水閉環乾燥し、約25ミクロンのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表1に示した。

【0021】実施例2

2リットルのセバラブルフラスコにDMF 1kgとp-PDAを37.8g(37.5 mol%)とTPE-Qを3

4.0 g (12.5 mol%) と、ジアミノ化合物が完全に溶解するまで室温でよく混合しその後、氷で冷却しながら攪拌した。次に、PMDA 33.8 g (16.7 mol%) と BTDA 100.0 g (33.3 mol%) の混合物の全量近くを粉体状で徐々に添加し粘度が 2500 poise になったところで添加を中止し、その後約 30 分間冷却攪拌し、ポリアミック酸の DMF 溶液を得た。ポリアミック酸溶液に無水酢酸とイソキノリンを添加混合後ガラス板上に流延塗布し、約 100℃ に約 5 分間乾燥後、ポリアミック酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後約 200℃ で約 1 分間、約 300℃ で約 1 分間、約 450℃ で約 2 分間加熱して脱水閉環乾燥し、約 25 ミクロンのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0022】実施例 3

2 リットルのセバブルフラスコに DMF 1 kg と p-PDA を 33.3 g (33.2 mol%) と ODA を 31.2 g (16.8 mol%) と、ジアミノ化合物が完全に溶解するまで室温でよく混合し、その後、氷で冷却しながら攪拌した。次に、PMDA 42.2 g (20.8 mol%) と BTDA 87.4 g (29.2 mol%) の混合物の全量近くを粉体状で徐々に添加し粘度が 2500 poise になったところで添加を中止し、その後約 30 分間冷却攪拌し、ポリアミック酸の DMF 溶液を得た。ポリアミック酸溶液に無水酢酸とイソキノリンを添加混合後ガラス板上に流延塗布し、約 100℃ に約 5 分間乾燥後、ポリアミック酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後約 200℃ で約 1 分間、約 300℃ で約 1 分間、約 450℃ で約 2 分間加熱して脱水閉環乾燥し、約 25 ミクロンのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0023】比較例 1

実施例 1 と同様の方法により、PMDA と ODA を等モルずつ用いて、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0024】比較例 2

2 リットルのセバブルフラスコに DMF 1 kg と p-PDA を 37.8 g (37.5 mol%) と ODA を 23.3 g (12.5 mol%) と、ジアミノ化合物が完全に溶解するまで室温でよく混合し、その後、氷で冷却しながら攪拌した。次に、BTDA 150.0 g (50.0 mol%) の全量近くを粉体状で徐々に添加し粘度が 2500 poise になったところで添加を中止し、その後約 30 分間冷却攪拌し、ポリアミック酸の DMF 溶液を得た。ポリアミック酸溶液に無水酢酸とイソキノリンを添加混合後ガラス板上に流延塗布し、約 100℃ に約 5 分間乾燥後、ポリアミック酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後約 200℃ で約 1 分間、約 300℃ で約 1 分間、約 450℃ で約 2 分間加熱して脱水閉環乾燥し、約 25 ミクロンのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0025】比較例 3

2 リットルのセバブルフラスコに DMF 1 kg と p-PDA を 16.7 g (25.0 mol%) と ODA を 31.3 g (25.0 mol%) と、ジアミノ化合物が完全に溶解するまで室温でよく混合し、その後、氷で冷却しながら攪拌した。次に、PMDA 67.7 g (50.0 mol%) の全量近くを粉体状で徐々に添加し粘度が 2500 poise になったところで添加を中止し、その後約 30 分間冷却攪拌し、ポリアミック酸の DMF 溶液を得た。ポリアミック酸溶液に無水酢酸とイソキノリンを添加混合後ガラス板上に流延塗布し、約 100℃ に約 5 分間乾燥後、ポリアミック酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後約 200℃ で約 1 分間、約 300℃ で約 1 分間、約 450℃ で約 2 分間加熱して脱水閉環乾燥し、約 25 ミクロンのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの物性を表 1 に示した。

【0026】

【表 1】

	弾性率 kg/mm ²	伸び率 %	線膨張係数 ×10 ⁻⁵ ℃ ⁻¹
実施例1	710	40	1.2
実施例2	670	30	1.4
実施例3	610	50	1.5
比較例1	310	90	3.0
比較例2	420	30	2.2
比較例3	730	12	0.3

*線膨張係数は100℃から200℃までの値

【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明は、3, 3', 4, 4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、
20
ピロメリット酸二無水物またはその誘導体、及び直線性
ジアミンと屈曲性ジアミンを特定の比率で用いることに

よって、線膨張係数が金属あるいはガラスに対して極端に差がなく、かつ特異的に弾性率の高いポリイミドフィルムを提供するものであり、金属やガラスと組み合わせて用いる電子・電機用途に最適な材料を与えるものである。